

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-188938

(43)Date of publication of application : 04.08.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 62-021126

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
UNIV NAGOYA

(22)Date of filing : 31.01.1987

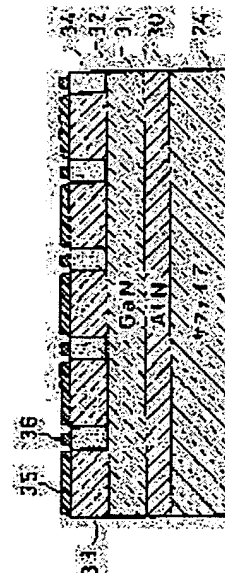
(72)Inventor : MANABE KATSUhide
OKAZAKI NOBUO
AKASAKI ISAMU
HIRAMATSU KAZUMASA
AMANO HIROSHI

(54) METHOD FOR VAPOR GROWTH OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize the vapor growth of a gallium nitride compound semiconductor thin film by a method wherein a buffer layer composed of aluminum nitride is grown on an a-plane of a sapphire substrate.

CONSTITUTION: A single-crystal sapphire substrate 24, which has been cleaned by an organic cleaning method and a heat treatment and whose main plane is an a-plane, is mounted on a susceptor; the sapphire substrate 24 is vapor-etched while H₂ is flowing into a reaction chamber through a first reaction-gas pipe 25 and a second reaction-gas pipe 26. Then, after the temperature has been lowered, the substrate is heat-treated while H₂, NH₃ and trimethylaluminum are fed through the first reaction-gas pipe 25. During this heat treatment, a buffer layer 30 composed of AlN is formed. Because a gallium nitride compound semiconductor thin film is formed vapor growth on this buffer layer, the crystallinity is improved and it becomes easy to supply the sapphire substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B2) 平5-73252

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)10月14日

H 01 L 21/205

発明の頁 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法

⑯ 特 願 昭62-21126

⑰ 公 開 昭63-188938

⑱ 出 願 昭62(1987)1月31日

⑲ 昭63(1988)8月4日

⑳ 発 明 者 真 部 勝 英 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

㉑ 発 明 者 岡 崎 伸 夫 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

㉒ 発 明 者 赤 崎 勇 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

㉓ 発 明 者 平 松 和 政 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

㉔ 発 明 者 天 野 浩 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

㉕ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

㉖ 出 願 人 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

㉗ 代 理 人 弁理士 藤谷 修

審 査 官 山 本 一 正

㉘ 参 考 文 献 特開 昭61-91977(JP, A) 特開 昭60-173829(JP, A)

1

2

⑲ 特許請求の範囲

1 有機金属化合物ガスを用いた窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法において、

サファイア基板のa面に窒化アルミニウムからなるパツファ層を成長させ、そのパツファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $X=0$ を含む) 薄膜を気相成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法。

発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はサファイア基板上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を改善した気相成長方法に関する。

【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $X=0$ を含む) 薄膜をサファイア基板上に気相成長させることが研究されている。

この方法は、第7図に示すような気相成長装置を用いて実施される。その気相成長装置において、石英反応管7にはマニホールド6が接続されており、そのマニホールド6には、 NH_3 の供給系統Aと H_2 、 N_2 の供給系統Bと、有機金属化合物ガスのトリメチルガリウム(以下「TMG」と記す)の供給系統Cと、有機金属化合物ガスのトリメチルアルミニウム(以下「TMA」と記す)の供給系統Dと、ドーピング元素を含む反応ガス(以下単に「ドーパントガス」という)であるジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)の供給系統Eとが接続されている。また、石英反応管7の中には、高周波加熱用グラファイトサセプタ9が配設されており、そのサセプタ9上にサファイア基板10が載置されており、そのサファイア基板10は、高周波コイル8により加熱される。各反応ガス及びキャリアガスは各供給系統からマニホールド6で混合され、その混合ガスが石英反応管7に導かれサファイア基板10に吹き付けられることによりサファイア基板10上に $Al_xGa_{1-x}N$ の

薄膜が成長する。

そして、各有機金属化合物ガスの混合比を変化させることにより、組成比を変化させたり、亜鉛をドーピングして絶縁性（I型）の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の薄膜を形成することができる。

【発明が解決しようとする問題点】

従来の成長方法はサファイア基板の結晶成長に関与する主面はc面が良いとされていた。ところが、サファイア基板のa面に AlN のバッファ層を形成し、そのバッファ層の上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の10 薄膜を成長させると、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の結晶性が良くなることが判明した。

したがって基板の供給のし易いa面を主面とするサファイアを基板にした青色の発光ダイオードを製造することができる。

【問題点を解決するための手段】

上記問題点を解決するための発明の構成は、有機金属化合物ガスを用いた窒化ガリウム系化合物半導体薄膜の気相成長方法において、サファイア基板のa面に窒化アルミニウムからなるバッファ層を成長させ、そのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ； $x=0$ を含む）20 薄膜を気相成長させたことである。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。第1図は気相成長装置の構成を示した断面図である。石英反応管21で囲われた反応室20では、サセプタ22が操作棒23に支持されており、そのサセプタ22は操作棒23によつて位置の調整が行われる。また、サセプタ22の主面230 2aには、主面24aの結晶面をa面とするサファイア基板24が配設されている。尚、8は高周波コイルであり、サファイア基板24を加熱するためのものである。

一方、反応室20のガスの流入側には、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とが配設されている。第1反応ガス管25は第2反応ガス管26と同心状に、第2反応ガス管26の内部に配設されている。その第1反応ガス管25は第1マニホールド27に接続され、第2反応ガス管26は40 第2マニホールド28に接続されている。そして、第1マニホールド27には NH_3 の供給系統Hとキャリアガスの供給系統Iと TMG の供給系統Jと TMA の供給系統Kとが接続され、第2マ

ニホールド28にはキャリアガスの供給系統Iと DEZ の供給系統Lとが接続されている。

このような装置構成により、第1反応ガス管25の開口部25aから、 NH_3 と TMG と TMA と H_2 との混合ガスが反応室20に流出し、第2反応ガス管26の開口部26aから、 DEZ と H_2 との混合ガスが反応室20に流出する。

N型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、第1反応ガス管25だけから混合ガスを流出させれば良く、I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合10 には、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を形成する場合には、ドーパントガスである DEZ は第1反応ガス管25から流出する反応ガスとサファイア基板24の15 近辺の反応室20aで初めて混合されることになる。そして、 DEZ はサファイア基板24に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ にドーピングされて、I型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ が得られる。この場合、第1反応ガス管25と第2反応ガス管26とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板24の付近20 の反応室25aまで導かれるので、従来装置で生じるガスの導入管における DEZ と TMG 又は TMA との反応が抑制されるため、良好なドーピングが行われる。

尚、第1反応管25及び第2反応管26の開口部25a及び26aとサファイア基板24との間隔は、10~60mmに設定されるのが望ましい。また、サセプタ22の反応ガスの流れる方向Xに対する傾斜角 θ は、45度に構成されている。このように傾斜させることにより、サセプタ22をガス流に對し直角に構成した場合に比べて良好な結晶25 が得られた。

次にこの気相成長装置を用いて、次の如くa面を主面とするサファイア基板に GaN 薄膜を形成した。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板24をサセプタ22に装着する。次に、 H_2 を0.3ℓ/分で、第1反応ガス管25及び第2反応ガス管26から反応室20に流しながら温度1100℃でサファイア基板24を気相エッチングした。次に温度を950℃まで低下させて、第1反応ガス管25から H_2

を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、TMAを7×10⁻⁶モル/分で供給して1分間熱処理した。この熱処理によりAlNのパツファ層がサファイア基板24の上に約0.1μmの厚さに形成された。1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板24の温度を970℃に保持し、第1反応ガス管25からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、TMGを1.7×10⁻⁵モル/分で60分間供給し、膜厚約7μmのGa_{0.9}N_{0.1}薄膜を形成した。

このようにして、形成されたGa_{0.9}N_{0.1}薄膜の表面の顕微鏡写真を第2図に示し、フォトミネツセンスによる発光特性を第4図に示す。

一方、c面((0001))を主面とするサファイア基板にも、上記方法と同様にして、Ga_{0.9}N_{0.1}薄膜を成長させた。その薄膜表面の顕微鏡写真を第3図に示し、フォトミネツセンスによる発光特性を第5図に示す。

顕微鏡写真から分かるように、c面のサファイア基板に成長させたGa_{0.9}N_{0.1}薄膜に対し、a面のサファイア基板に成長させたGa_{0.9}N_{0.1}薄膜は、六角形の結晶が大きく且つ多く依存し、結晶性の良い六方晶が得られている。一方、フォトミネツセンス強度による特性において、半値幅はc面に成長させたものが4.6meVであり、a面に成長させたものが6meVとなっている。このことから、フォトミネツセンス強度でみる限り、結晶性はc面に成長させたものとはほぼ同等である。

次にサファイア基板のa面にGa_{0.9}N_{0.1}を結晶成長させて発光ダイオードを作成する方法について説明する。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板24をサセプタ22に装着する。次に、H₂を0.3ℓ/分で、第1反応ガス管25及び第2反応ガス管26から反応室20に流しながら温度1100℃でサファイア基板24を気相をエツチングした。次に温度を950℃まで低下させて、第1反応ガス管25からH₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、TMAを7×10⁻⁶モル/分で供給して1分間熱処理した。この熱処理によりAlNのパツファ層30が約0.1μmの厚さに形成された。1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板24の温度を970℃に保持し、第1反応ガス管25からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、TMGを1.7×10⁻⁵モ

ル/分で60分間供給し、膜厚約7μmのN型のGa_{0.9}N_{0.1}から成るN層31を形成した。次に、そのサファイア基板24を反応室20から取り出し、ホトエツチング及びスパッタリング等により膜厚1000Å程度のSiO₂膜32をパターン形成した。その後、このサファイア基板24を洗浄後、再度、サセプタ22に装着し気相エツチングした後、サファイア基板24の温度を970℃に保持し、第1反応ガス管25からは、H₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、TMGを1.7×10⁻⁵モル/分供給し、第2反応ガス管26からは、DEZを5×10⁻⁶モル/分で5分間供給して、I型のGa_{0.9}N_{0.1}から成るI層33を膜厚1.0μmに形成した。この時、Ga_{0.9}N_{0.1}の露出している部分は、単結晶のI型のGa_{0.9}N_{0.1}が成長しI層33が得られるが、SiO₂膜32の上部には多結晶のGa_{0.9}N_{0.1}から成る導電層34が形成される。その後、反応室20からサファイア基板24を取り出し、I層33と導電層34の上にアルミニウム電極35、36を蒸着し、サファイア基板24を所定の大きさにカットイングして発光ダイオードを形成した。この倍、電極35はI層33の電極となり、電極36は導電層34と極めて薄いSiO₂膜32を介してN層31の電極となる。そして、I層33をN層31に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

また、Al_xGa_{1-x}N系の発光ダイオードを形成するには、N層31とI層33とを形成する場合に、第1反応管25からTMAを所定割合で流せば良い。例えば、第1反応ガス管25からサファイア基板24の温度を1105℃に保持し、H₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、TMAを7.2×10⁻⁶モル/分、TMAGを1.7×10⁻⁵モル/分で供給し、第2反応ガス管26からDEZを5×10⁻⁶モル/分で供給することにより、X=0.3のI型のAl_{0.3}Ga_{0.7}N系半導体薄膜が得られる。

【発明の効果】

本発明はサファイア基板のa面に窒化アルミニウムからなるパツファ層を成長させ、そのパツファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al_xGa_{1-x}N; X=0を含む)薄膜を気相成長させているので、結晶性が良くなると共にサファイア基板の供給が容易となる。このため、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造が安価に行われる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施する一つの気相成長装置の構成を示した構成図。第2図は主面の結晶面をa面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜の表面組織を示す顕微鏡写真。第3図は主面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜の表面組織を示す顕微鏡写真。第4図は主面の結晶面をa面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜のフォトルミネッセンス強度特性を示した測定図。第5図は主面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させたGaN薄膜のフォトルミネッセンス強度特性を示した測定図。第6図は主面の結晶面をc面とするサファイア基板に成長させた発光ダイオードの構

成を示した構成図。第7図は従来の気相成長装置の構成を示した構成図である。

7……石英反応管、8……高周波コイル、9……サセプタ、10……サファイア基板、20……反応室、21……石英反応管、22……サセプタ、23……制御棒、24……サファイア基板、25……第1反応ガス管、26……第2反応ガス管、27……第1マニホールド、28……第2マニホールド、30……パツファ層、31……N層、32……SiO₂膜、33……I層、34……導電層、35、36……電極、H……NH₃の供給系統、I……キャリアガスの供給系統、J……TMGの供給系統、K……TMAの供給系統、L……DEZの供給系統。

第2図

(a)



x300

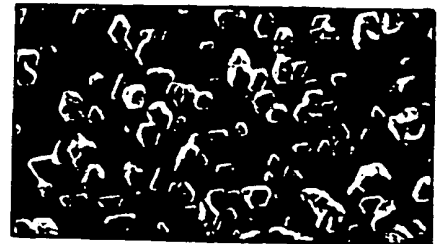
(b)



x1000

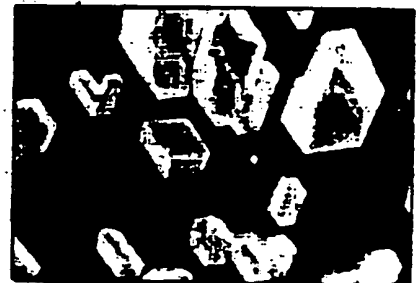
第3図

(a)



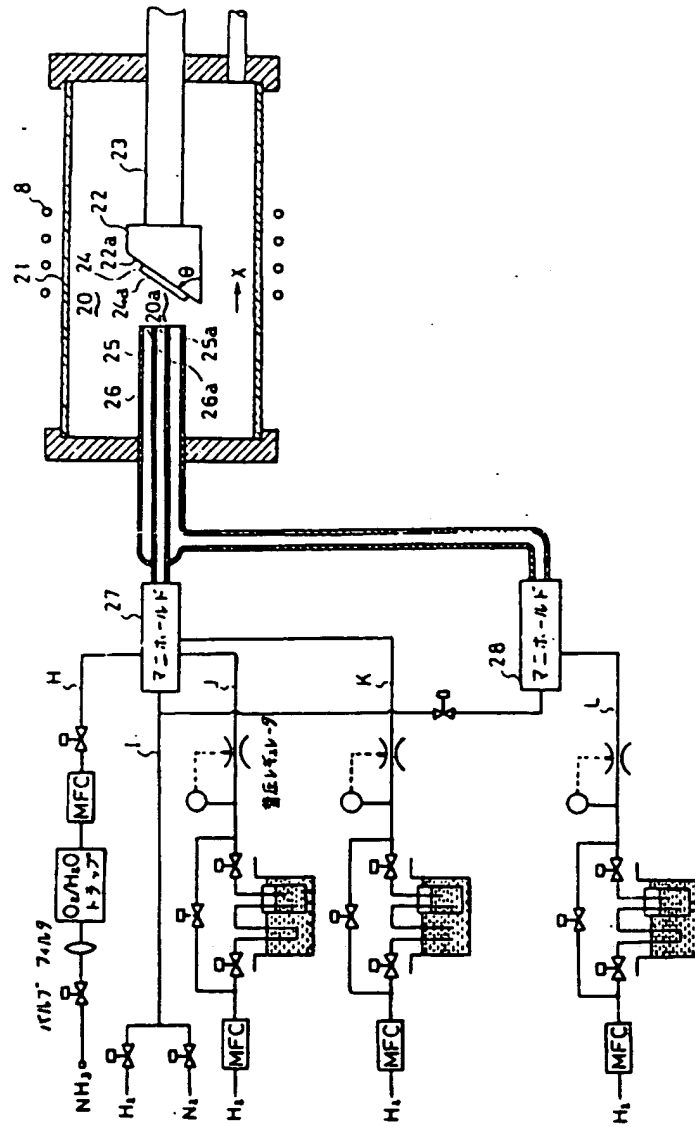
x300

(b)

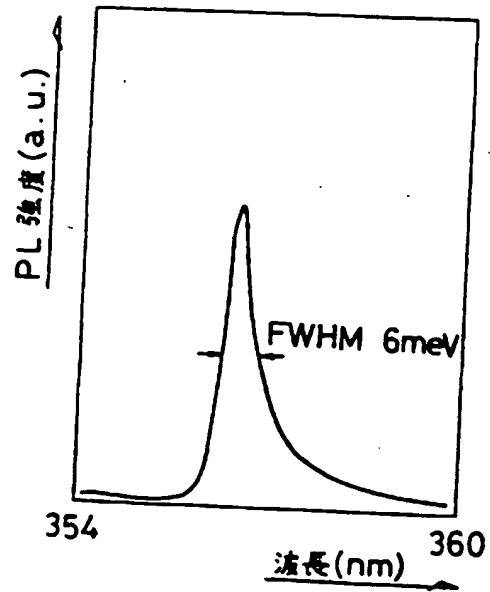


x1000

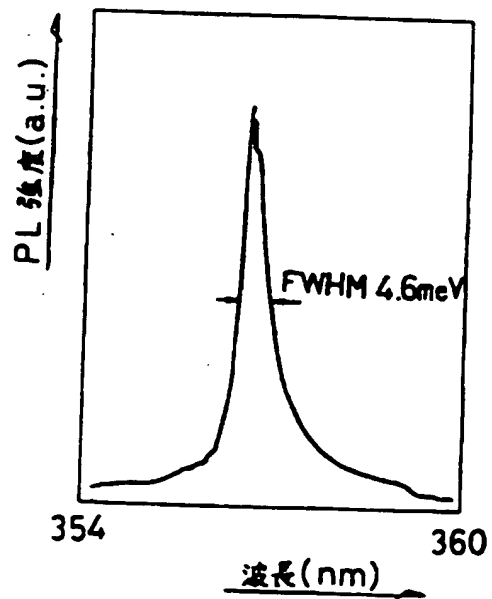
圖一 採



第4図



第5図



第6図



第7図

